Über die Condensationen der aromatischen Amine.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

am Freitag, den 8. August 1902, mittags 12½ Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Gustaw Ludwik Ritter v. Ostoja Balicki.

ACAD. LUD. BAT. BIBL.

Opponenten:

Herr cand. phil. **Georg Gasda,**
Herr cand. phil. **Bogusław v. Swinarski.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann.
1902.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543102_0100

Meinen lieben Eltern

Erster Teil der vorliegenden Arbeit wurde im Sommersemester 1899, Wintersemester 1899/1900 und im Sommersemester 1900 im chemischen Laboratorium der Königl. Bayr. Technischen Hochschule in München unter Leitung des Herrn

Prof. Dr. G. Schultz,

der zweite Teil, „Über Derivate des Pipecolins“ im chemischen Institut der Universität Breslau im Wintersemester 1901/02 und im Sommersemester 1902 unter Leitung des Herrn

Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinen beiden hochverehrten Lehrern für die Anregung zu dieser Arbeit und die freundliche Unterstützung bei Ausführung derselben, sowie für das mir während meiner Studienzeit entgegengebrachte rege Interesse und ausserordentliches Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch den Herren Privatdocenten

Dr. A. Eibner

und

Dr. M. Scholtz

fühle ich mich für so viele wertvolle Ratschläge zu grossem Danke verpflichtet.

Aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Bayrischen Technischen Hochschule in München.

Ueber die Constitution des Aethylidenanilins vom Schmelzpunkte 126°.

Ein Beitrag zur Frage der Existenz stereomerer Anilverbindungen.

Inhalt

I. Einleitung: Geschichtliches. 11

II. Ueber die Constitution des Aethylidenanilins vom Schmelzpunkte 126° 33

III. Anhang. 51

IV. Ueber Derivate des Pipecolins. 55

Einleitung.

Die energische Reaktion, welche bei der Einwirkung von Aldehyden auf Amine stattfindet, erregte frühzeitig die Aufmerksamkeit der Forscher. Unter Abscheidung von Wasser bildeten sich Körper, von welchen mehrere leicht in krystallisierter Form erhalten werden konnten. Es wurden zuerst aromatische Aldehyde mit Anilin in Reaktion gebracht. Gerhardt und Laurent[1]) stellten als erste derartige Verbindung das Benzoylanilin, oder Benzylidenanilin dar.

$$C_6H_5 - CH = N - C_6H_5$$

In der Folge wurde durch Anwendung von substituirten Aldehyden und Homologen des Anilins mehrere Körper von analoger Zusammensetzung erhalten.[2])

In einer grössseren Abhandlung beschreibt H. Schiff[3]) eine Anzahl von solchen Kondensations-Produkten aus Aldehyden und Aminen beider Reihen. Während die Derivate fetter, sowie sekundärer Amine und Diamine zunächst nur geringes Interesse beanspruchen können, haben jene primären aromatischen Amine vom Typus des Benzylidenanilins und Aethylidenanilins in neuerer Zeit eine erhöhte Bedeutung

[1]) Compt. rend. 1850, S. 117.

[2]) Das o-Oxybenzylidenanilin von Schischkoff: Compt. rend. S. 45, 272 und von Jaillard: Jahres.-B. f. Ch. 1865, S. 438: das Nitrobenzoylanilid, und das m-Nitrobenzoylnitranilid von Lagarenko: Jahres-B. f. Ch. 1871, S. 126 und 287.

[3]) Ann. Chm. Suppl. Bd. III, S. 343.

erlangt und werden mit dem Namen Schiff'scher Basen im engeren Sinne bezeichnet. Die einfachsten unter ihnen sind charakterisiert durch das Vorhandensein einer Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff: $-N=C<$

Die damals häufig noch zweifelhafte Reinheit der Ausgangsmaterialien, die noch wenig vervollkommneten Hilfsmittel der Forschung, sowie nicht immer zweckdienliche Behandlung dieser labilen Körper mögen Ursache sein, dass Schiff meist nicht krystallisierende Körper erhielt, aus welchen weitgehende theoretische Folgerungen zu ziehen immerhin eine Gefahr in sich barg.

Es war einer späteren, mit reicheren Mitteln ausgestatteten Zeit vorbehalten, das vorhandene Material zu sichten und auf Grund exakter Untersuchungen eine Klassifikation dieser Verbindungen aufzustellen.

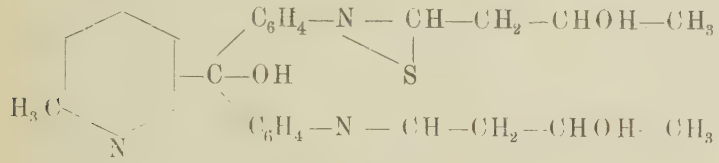
In ihrer Abhandlung „Ueber Aldehydgrün[1])“, wiesen W. von Miller und J. Plöchl nach, dass dieser Farbstoff, welcher durch Erwärmen von Pararosanilin, Paraldehyd und konzentrierter Salzsäure auf 100° entsteht, zwar ein Chinaldinderivat ist, dass aber in demselben sich nur eine Amidogruppe des Rosanilins mit dem Aldehyde zum Chinaldinring geschlossen hat, während die beiden anderen mit vorhandenem Aldol sich derart kondensiert haben, dass Aldolreste entstanden:

$$C_6H_4 - NH_2 + O = CH - CH_2 - CHOH - CH_3 =$$
$$C_6H_4N = CH - CH_2 - CHOH - CH_3 + H_2O.$$

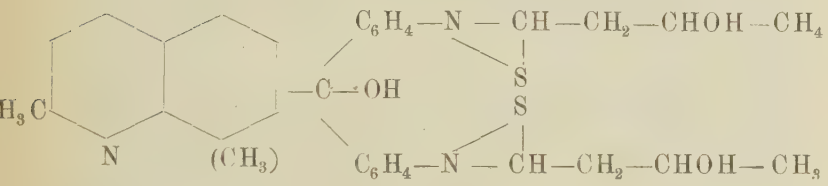
Die Schwefelung dieses Farbstoffes erfolgt nun beim Usèb'schen Grün in der Weise, dass ein, beim Lucius'schen so dass zwei Schwefelatome in das Molekül aufgenommen werden. Genannte Autoren erkannten, dass die beiden Aldolanilinreste, welche dieselbe typische Kohlenstoff-Stickstoffgruppe $-N=C<$ enthalten, wie die Schiff'schen Basen,

[1]) Berl. Ber. 24, S. 1700.

die Ursache dieser Aufnahme sind und geben beiden Farbstoffen folgende Konstitutionen:



Usèbe's Grün.



Lucius Grün.

Es war somit eine neue Art von Additionsreaktionen[1]) Schiff'scher Basen gefunden, und ergab sich hieraus von selbst die Veranlassung, die einfachen Schiff'schen Basen einer Prüfung in dieser Richtung zu unterziehen.

Die ersten unternommenen Versuche brachten alsbald Aufschlüsse über die Konstitution jener Verbindungen und es gelang in kurzer Zeit nicht nur dieselbe völlig aufzuklären, sondern auch an der Hand der gemachten Erfahrungen interessante Einblicke in der Bildungsweise des Chinaldins[2]) zu gewinnen. Nicht der geringste Erfolg des Studiums dieser interessanten Verbindungen, war die von

---

[1]) O. Fischer hatte schon früher die Addition von Wasserstoff als eine allgemeine Reaktion der Derivate aromatischer Aldehyde erkannt: Berl. Ber. 19, S. 748; 20, S. 641 c. Ann. Chim. Pharm. 241, 328; Steinhardt ibid. 241, 343. Kohler 241, 348. Zaunschirm 245, 279; Uebel 245, 289.

[2]) Berl. Ber. 24, S. 1720.

beiden Forschern vorausgesehene Entdeckung stereoisomerer Schiff'scher Basen.

Als ausgezeichnetes Hilfsmittel zur Erkennung der Konstitution dieser Körper erwies sich die Blausäure. Zwar fanden sich in der Litteratur bereits vereinzelte Fälle von Blausäureaddition[1]) an Schiff'sche Basen vor, jedoch erst W. von Miller und J. Plöchl erkannten die Wichtigkeit dieser Reaktion und gelangten durch Ausdehnung derselben auf alle von ihnen dargestellten derartigen Körper zu dem Schlusse, dass Blausäure ein allgemeines Reagenz auf sämmtliche tertiären Anilbasen bildet. Bot sich durch Anwendung derselben sonach ein Mittel, eine Einteilung dieser Verbindungen nach Blausäure anlagernden und nicht anlagerndern aufzustellen, so gelangte man andererseits durch sie zu einer Reihe von interessanten Nitrilen, Amiden und Säuren. Einer weiteren Folgerung, welche die erwähnten Forscher an diese Reaktion knüpften, wird später gedacht werden.

Die auffallenden Unterschiede, welche zwischen aromatischen Aldehyden und solchen der Fettreihe bestehen, treten auch in ihren mit Aminen resultierenden Derivaten deutlich hervor. Die schwerbeweglichen Moleküle des Benzaldehydes und seiner Verwandten liefern einfache Produkte stets gleicher Konstitution. Die labilen, der Polymerisation sehr zugeneigten Aldehyde der aliphatischen Reihe dagegen erzeugen Körper von wechselnder Molekülgrösse und Zusammensetzung. Aus diesen Verschiedenheiten ergab sich von selbst die Einteilung der Schiff'schen Basen in zwei Klassen.

---

[1]) Haarmann, Berl. Ber. 6, 348 lagerte Blausäure an Salizylaldehydanilin an, hielt das Produkt jedoch für ein cyanwasserstoffsaures Salz. — O. Cech, Berl. Ber. 11, 246, lagerte Blausäure an Benzylidenanilin an. — Erlenmeyer und Schäufelen Berl. Ber. 1149 addierten dasselbe an Anishydramid; diesen Forschern folgend brachten J. Plöchl Hydrobenzamid, Berl. Ber. 13, 2118, und A. Lipp Triisobutylidendiamin Annal. Chem. Pharm. 211, 344 mit Blausäure in Reaktion.

I. Derivate aromatischer Aldehyde.

Die Verbindungen vom Typus des Benzylidenanilins sind leicht in krystallisiertem Zustande zu erhaltende, monomolekulare Basen, welche sämtlich mehr oder weniger leicht Blausäure anlagern und sich nach O. Fischer in Alkohol mit Natrium, oder Natriumamalgam zu den entsprechenden Benzylverbindungen reduzieren lassen. Auch Bromaddition wurde konstatiert[1]). Sie besitzen schwach basischen Charakter[2]) und werden durch verdünnte Säuren in die Komponenten zerlegt. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali tritt ebenfalls Spaltung unter Bildung von Isonitrilen ein. Der Uebergang dieser Basen in Isomere durch andauerndes Erhitzen im Rohr[3]), oder mit Hilfe der Bromanlagerung[4]), konnte in keinem Falle nachgewiesen werden. Schiff hat demnach seine diesbezüglichen Versuche falsch gedeutet und die Existenz isomerer von aromatischen Aldehyden sich ableitender Basen keineswegs bewiesen.

II. Derivate von Adelhyden der aliphatischen Raihe.

Ein bedeutend höheres Interesse, als die eben genannte Körperklasse beanspruchen die aus Fettaldehyden abgeleiteten Schiff'schen Basen. Das experimentelle Material, welches durch die Arbeiten von H. Schiff[5]) vorlag, besass jedoch wenig verlockendes. Unter der grossen Zahl der von diesem Forscher dargestellten Verbindungen, befindet sich nur ein

---

[1]) A. Hantzsch. Berl. Ber. 23, 2773.

[2]) Das salzsaure Benzylidenanilin: O. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 241, 33.

[3]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. Bd. III 356 und 140,96. O. Hinsberg Brl.e Ber. 20,1587 und Rohde, Berl. Ber 25, 2024.

[4]) Berl. Ber. 23, 2773.

[5]) Ann. f. Chem. Pharm. Suppl. Bd. III 343—370. Derivate des Acetaldehyds, Oenanthols, Valeraldehyds, Acroleins mit Anilin. Ann. f. Chem. Pharm. 140, 92—137. Derivate des Acetaldehyds und Acroleins mit einem unbezeichneten Toluidin, ferner des Acetaldehydes und Oenanthols mit Rosanilin.

festes, bekanntlich krystallisiertes Produkt, das Aethylidendiphenamin; alle anderen sind Oele oder Syrupe. Ausser diesen waren noch das Anhydroformaldehydanilin[1]) und das Anhydroformvaleraldehydanilin[2]) bekannt. Bei Inangriffnahme der nach dem vorliegenden Versuchsmaterial schwierigen Aufgabe, die Konstitution dieser Basen zu ermitteln, musste zunächst darnach getrachtet werden, krystallisierte Verbindungen zu erhalten. Dies gelang in der That fast bei allen in Untersuchung genommenen Körpern durch Anwendung besonderer Methoden der Darstellung. So sind beispielsweise[3]) durch Kondensation von Anilin und Acetaldehyd zwei von einander verschiedene krystallisierte Produkte erhalten worden.

Da man bei Derivaten aliphatischer Aldehyde Polymerisationsvorgänge erwarten durfte, musste in jedem Falle die Molekülgrösse derselben bestimmt werden. Man bediente sich hierzu der Methode der Bestimmung des Molekulargewichtes durch Gefrierpunktserniedrigung von Raoult (Modifikation von Beckmann).

Neue Aufschlüsse über die Konstitution dieser Basen gab die Erkenntnis, dass eine Anzahl derselben wohl definirte, krystallisierte Acetyl-Benzoyl- und Nitrosoderivate liefert, diese Verbindungen demnach sekundäre Basen sind.

Man gelangte so nach kurzer Zeit zur Ueberzeugung, dass die von Schiff erhaltenen Oele zunächst keine einheitlichen Körper darstellen. Zwar sind auch von W. v. Miller und J. Plöchl Oele erhalten worden, dieselben sind jedoch einfache Körper und stellen die ersten Reaktionsprodukte aus den Komponenten dar. Aus ihnen bilden sich durch Polymerisation die krystallisierten Basen. Genannte Forscher waren auf Grund ihrer gesammelten Erfahrungen in der Lage, folgende Klassen von Derivaten fetter Aldehyde aufzustellen:

---

[1]) Tollens Berl. Ber. 17, 657 und Pratesi Gazz. chim. 14, 351.
[2]) E. von Lippmann und Strecker Berl. Ber. 12, 74.
[3]). A. Eibner Berl. Ber. 27b, 1299.

1) Monomolekulare tertiäre Basen.

2) Di- und Trimolekulare tertiäre Basen.

3) Sekundäre Basen.

Die Bezeichnung „Diäthylidendiphenbasen", welche H. Schiff seinen Körpern giebt, ist, wie man erkennt, zwar keine durchaus falsche, da in der That eine grosse Anzahl derselben dimolekular ist, entbehrt jedoch der Genauigkeit und ist überdies von ihm nicht durch Beweise gestützt worden.

---

1. Monomolekulare tertiäre Schiff'sche Basen aus Fettaldehyden.

Dieselben sind, wie erwähnt, die primären Produkte der Einwirkung von fetten Aldehyden auf aromatische Amine. Sie stellen durchwegs Oele dar, welche in keiner Weise zum Krystallisieren zu bringen sind und wurden fast in allen Fällen, wo man krystallisierte Körper fand, als Nebenprodukte erhalten. Man gewinnt sie ausschliesslich, nur wenn man arbeitet in alkoholischer oder ätherischer Lösung, nötigenfalls auch unter Anwendung von Kältemischung. Ein von Geigy[1]) angegebenes Verfahren, nach welchem die Darstellung dieser Basen in alkoholisch-alkalischer Lösung erfolgt, hat sich nur beim Anhydroformaldehydanilin[2]) als notwendig erwiesen. Die grosse Befähigung des Formaldehydes sich zu polymerisieren, ist die Ursache, weshalb man selbst bei Anwendung des Verfahrens von W. von Miller und J. Plöchl nur die polymere Base erhält. Nach dieser Methode wurden folgende tertiäre

---

[1]) Patentschrift.

[2]) J. Hofer Berl. Ber. 25, 2028. Aus der Abhandlung von W. v. Miller und J. Plöchl „Ueber Schiff'sche Basen" Berl. Ber. 25 2010—2071.

Basen dargestellt: das Aethylidenanilin[1]), das Propyliden anilin[2]), das n-Butylidenanilin[3]), das i-Butylidenanilin,[4]). das Valerylidenanilin[5]), das Valeryliden-p-Toluidin[6]), und das Oenanthanilin[7]). Alle diese Basen liefern mit konzentrierter und wässeriger Blausäure die betreffenden Nitrile. Nur zwei derselben, das n-Butylidenanilin und das Oenanthanilin sind bis jetzt ausschliesslich in der öligen Form bekannt. Alle anderen gehen nach kürzerem oder längerem Stehen in krystallisierte Körper über. Sie entstehen so zunächst durch Polymerisation ohne Aenderung der Structur.

2. Di- und Trimolekulare tertiäre Basen.

Vertreter dieser Klasse sind das Valerylidenanilin[8]) vom Schmelzpunkte 97° und das Valeryliden-p-Toluidin[9]) vom Schmelzpunkte 99°, welche durch die erwähnte Methode von Beckmann als dimolekular und das Anhydroformaldehydanilin[10]) vom Schmelzpunkte 140°, welches als trimolekular erkannt wurde. Dieselben geben keine Acetyl- Benzoyl- und Nitrosoderivate und lagern Blausäure an. Die resultierenden Nitrile sind identisch mit den aus den einfachen Basen erhaltenen. Es findet daher bei ihrer Bildung Spaltung der Moleküle statt. Der Ausdruck dieses Spaltungsvorganges liegt in der Wahrnehmung, dass die

[1]) Fr. Eckstein.
[2]) L. Sender.
[3]) L. Rampini.
[4]) L. Lettenmeyer.
[5]) A. Eibner.
[6]) J. Friedländer.
[7]) Fr. v Krempelhuber.
[8]) A. Eibner l. c. und Inaugural-Dissertation.
[9]) J. Friedländer l. c.
[10]) J Hofer Berl. Ber. 24,2028,

Nitrilbildung aus dieser Base durchaus nicht so schnell und glatt verläuft, wie bei den monomolekularen und in manchen Fällen die Ausbeute durch schwierige Nebenprodukte beeinträchtigt wird. Beim Valerylidenanilin wurde durch Anwendung von konzentrierter Blausäure das einfache Nitril, mit wässeriger dagegen das Mononitril der dimolekularen Base erhalten, ein Beweis dafür, dass das Doppelmolekül dieser Schiff'schen Base eine gewisse Festigkeit besitzt. Ein weiterer ist dadurch erbracht, dass diese und die anderen erwähnten Basen sich ohne weitgehende Zersetzung destillieren lassen.

3. Secundäre Schiff'sche Basen.

Ungleich grösseres Interesse als die genannten tertiären Basen beanspruchen die von W. v. Miller und J. Plöchl als secundär erkannten krystallisierten Basen. Es sind diese das Aethylidenanilin[1]) vom Schmelzpunkt 126°, das Propylidenanilin[2]) vom Schmelzpunkte 104° und das i-Butylidenanilin[3]) vom Schmelzpunkte 140°. Dieselben lagern Blausäure nicht an und liefern Acetyl-Benzoyl- und Nitrosoverbindungen. Sie entstehen bei der Darstellung in ätherischer, alkoholischer und wässeriger Lösung neben den tertiären Oelen und durch Condensation aus denselben. Zu ihrer Bildung ist meist eine gewisse Zeit nötig. Durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol wird die Reindarstellung sehr erleichtert. Diese Körper besitzen eine weit grössere Beständigkeit, als die bitertiären. In reinem Zustande erhalten sie sich jahrelang unverändert, während letztere sich allmählich zersetzten. Sie bilden beständige salzsaure Salze, aber keine Platinate. Der alkalischen Reduktion scheinen

[1]) Fr. Eckstein.
[2]) L. Seuder.
[3]) Lettenmeyer L.

sie kaum fähig zu sein. Schon beim bitertiären Valerylidenanilin wurde beobachtet, dass dasselbe sich durchaus nicht so leicht reduzieren lässt, wie die Abkömmlinge aromatischer Aldehyde und die einfachen tertiären Oele. Bei Anwendung von Natrium und Aethylalkohol[1]) wurde das Molekül nicht gespalten, sondern A. Eibner erhielt eine bisekundäre Base. Erst Natrium in amylalkoholischer Lösung führte zum i-Amylanilin[2]).

Zur Lösung der Frage der Konstitution der genannten sekundären Verbindungen schien zunächst die Thatsache geeignet, dass die monomolekularen Basen in Bezug auf ihre Anlagerungsfähigkeit für Schwefelwasserstoff, Blausäure und schwefelige Säure grosse Aehnlichkeit mit den Aldehyden zeigen. W. von Miller und J. Plöchl[3]) nahmen daher an, dass dieselben auch der Aldolkondensation fähig seien und dass eben diese Reaktion bei Bildung der sekundären Basen vor sich gehe; z. B. beim Aethylidenanilin nach folgendem Schema:

$$CH_3 - CHO + CH_3 - CHO = CH_3 - CHOH - CH_2 - CHO$$
$$CH_3 - CH = N - C_6H_5 + CH_3 - CH = N - C_6H_5$$
$$CH_3 - CH_2 - CH - (N - HC_6H_5) - CH = N - C_6H_5$$

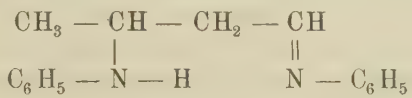
Diese Annahme erklärt das Vorhandensein einer Anilidogruppe im Doppelmoleküle. Die Constitutionsformel, welche genannte Forscher aufstellten ist folgende:

$$\begin{array}{llll} CH_6 - CH - CH_2 - CH \\ \qquad\quad | \qquad\quad \| \\ C_6H_5 - N - H \qquad N - C_6H_5 \end{array}$$

Verschiedene Beweise, welche die Richtigkeit derselben zu erweisen schienen, wurden erbracht. So konnte zunächst das Vorhandensein einer doppelten Bindung im Moleküle, durch Anlagerung von Brom an die Base selbst, sowie an das Ace-

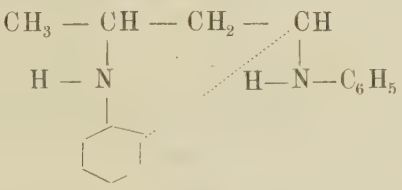
[1]) A. Eibner Berl. Ber. 25, 2043 und Inaug.-Diss. p. 14.
[2]) ibid. p. 2043 und Inaug.-Diss. p. 12.
[3]) Berl. Ber. 27, 1296.

tylprodukt derselben nachgewiesen werden. Ferner wurde konstatiert, dass alle diese Verbindungen in saurer Lösung, einige derselben [1]) schon beim Destillieren in die entsprechenden alkylierten Chinaldine übergehen. Diese Thatsache überrascht nicht, wenn man bedenkt, dass in dem Moleküle

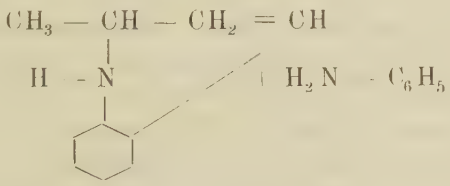


das Chinaldin bereits vorgebildet erscheint. Es bedarf nur nach der Wanderung des Orthowasserstoffes aus dem Kern der Anilidogruppe an das Stickstoffatom der Anilgruppe, um die Schliessung des Pyridinringes erfolgen zu lassen.

I.



Unter Abspaltung von Anilin erhält man sodann das hydrierte Chinaldin:



welches, wie bekannt, unter Abgabe von zwei Atomen Wasserstoff in Chinaldin, übergeht. Es wurde bei allen Versuchen Anilin als Nebenprodukt erhalten. Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der aufgestellten Formel schien durch die Oxydation des sekundären Aethylidenanilins erbracht. Eckstein erhielt Anilidoessigsäure neben Essigsäure.

[1]) Das Propylidenanilin von Sender, das sekundäre Aethyliden-o-Toluidin und das niedrigschmelzende Aethylidenanilin.

II. Ueber Stereomerie bei Schiff'schen Basen.

Die Auffindung der beiden stereomeren Benzildioxime[1]) durch V. Meyer und Goldschmidt bedeutet einen grossen Fortschritt auf dem Gebiete der Forschung nach raumisomeren Verbindungen. Während man Stereomerie bisher mit Sicherheit nur bei Kohlenstoffverbindungen bemerkt und den Grund der Erscheinungen in der räumlichen Anordnung der Valenzen des Kohlenstoffatomes gefunden hatte, sah man dieselben auch bei Körpern auftreten, welche ausser diesem Elemente noch Stickstoff enthielten. Die Entdecker derselben nahmen keinen Anstand zur Erklärung die von J. Wislicenus aufgestellte Theorie der beschränkten Drehbarkeit bei einfach gebundenen Kohlenstoff heranzuziehen und stellen folgende Formeln auf:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - C = N - OH \\ | \\ C_6H_5 - C = N - OH \end{array}$$

und

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - C = N - OH \\ | \\ HO - N = C - C_6H_5 \end{array}$$

Ein bald darauf gefundenes drittes Benzyldioxim[2]) liess sich in diesen Rahmen ohne besondere Schwierigkeiten einfügen. Als jedoch C. Beckmann ein isomeres des gewöhnlichen Benzaldoxims entdeckt[3]) hatte, welches er für strukturverschieden hielt und Goldschmidt nachgewiesen hatte[4]), dass beide Verbindungen gleiche Struktur besitzen, musste naturgemäss die Auffassung von V. Meyer fallen gelassen werden.

A. Hantzsch und A. Werner[5]) begannen nun die Ursache der Bildung dieser Isomerie im Stickstoff zu suchen.

[1]) Berl. Ber. 16, 1616 und 2176; 21, 784, 946 und 3510.

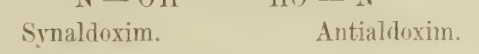
[2]) Berl. Ber. 22, 705.

[3]) Berl. Ber. 19, 988; 20, 1507 und 2766; 22, 429, 514, 1531 und 1588.

[4]) Berl. Ber. 22, 3113; 23, 2163

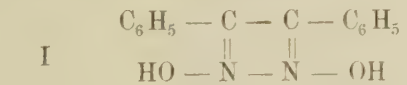
[5]) Berl. Ber. 23,1 und 1243.

Sie stellten die Hypothese auf, dass die drei Valenzen des Stickstoffes nicht unter allen Umständen in einer Ebene liegen. Es sei von vornherein klar, dass in den Cyanverbindungen und in allen Verbindungen, in welchen der Stickstoff eine Methingruppe vertritt, die drei Valenzen nicht in einer Ebene liegen können. Sie sind durch ihre Verbindung mit denen des Kohlenstoffes nach den Ecken eines Tetraeders gerichtet, dessen vierte vom Stickstoffatom selbst eingenommen wurde. Wenn man aber, so schliesst Hantzsch weiter, die Verbindung mit dreifacher Stickstoff-Kohlenstoffbindung mit denen mit dreifacher Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen vergleichen muss, so kann man auch solche mit doppelter Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff den Körpern mit Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen an die Seite stellen. Wie bei diesen Stereomerien (fumaroide und maleinoide Form) nachgewiesen sind, so kann auch bei jenen dieselbe Konfiguration Grund sein zur Bildung stereochemisch isomer Kohlenstoff-Stickstoffverbindungen. Die aus der Ebene der beiden ersten Valenzen des Stickstoffes heraustretende dritte vermag zwei Stellungen einzunehmen und bedingt dadurch die Isomerie. Die beiden Benzaldoxime erhalten demnach die Formeln:



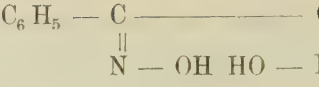
Synaldoxim. und Antialdoxim.

Die beiden Benzildioxime sind nach Hantzsch und Werner folgendermassen konstutiert:



I Anti-

II Amphi-



III

Syn. —[1])

Gewisse Reaktionen der Oxime, wie die Entstehung von Nitrilen aus Aldoximen, die Umwandlung von Ketoximen in Säurenanilide mit Hilfe des Beckmann'schen Umlagerungsmittels[2]), sodann die Anhydridbildung bei Dioximen, endlich die Bildung von raumisomeren Acetylderivaten und deren Umwandlungen und Zersetzungen wurden von Hantzsch zur Bestimmung von Konfiguration[3]) der stereoisomerer Aldoxime und Ketoximen verwendet. In der Folge wurde eine Reihe von raumisomeren Aldoximen, Ketoximen und Oximidosäuren aufgefunden. Diese Isomerie ist in der aromatischen Reihe sehr häufig und auch beim Furfuraldoxim[4]) nachgewiesen worden. Ausserdem sind stereoisomere Hydrazone[5]) bekannt. In der Fettreihe fand man Raumisomerie bis jetzt bei den Oximidobernsteinsäuren, den Dioximidobernsteinsäuren[6]) und den Chlorglyoximen[7]).

Inzwischen war V. Meyer im Verein mit K. Auvers[8]) mit einer neuen Hypothese aufgetreten, indem er die räumliche Konfiguration des Hydroxylamins, nicht den Stickstoff selbst als Ursache der Isomerienbildung ansah. Im Hydroxylamin nehme der Hydroxylwasserstoff eine besondere Stellung ein. Er werde sowohl vom Stickstoff als auch vom Sauerstoff an-

[1]) Vgl. A. Hantzsch; „Zur Nomenclatur stereoisomerer Stickstoffverbindungen und Stickstoffhaltiger Ringe." Berl. Ber. 24, 3479.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 252, 1; Berl. Ber. 19, 987; 20, 1507.

[3]) A. Hantzsch: „Die Bestimmung der raumlichen Konfiguration steroisomerer Oxime." Berl. Ber. 24, 13.

[4]) A. Werner. Berl. Ber. 23, 2336.

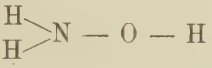
[5]) Fehrlin und Krause, Berl. Ber. 23, 1574 und 3617; Hantzsch und Kraft, Berl. Ber. 24, 3511.

[6]) C. Cramer, Berl. Ber. 24, 1198. S. Sänderbaum, Berl. Ber. 24, 1215.

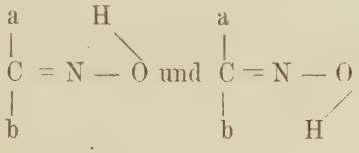
[7]) A. Hantzsch, Berl. Ber. 25, 705.

[8]) Berl. Ber. 23, 2403.

gezogen und befinde sich daher kaum in der entfernten Lage, sondern in einer



Zwischenlage, welche der auch wirkenden Anziehung des Stickstoffes entspreche. Daher müsse er aus der Ebene heraustreten: bei den unsymmetrischen Oximen seien daher zwei Modifikationen denkbar:



Nach der Ansicht von V. Meyer und Auvers besteht demnach eine Asymmetrie des Wasserstoffes, nach der von Hantzsch und Werner eine solche des Hydroxyls in Bezug auf den Stickstoff[1]). Aus der Hypothese von V. Meyer würde folgen, dass die freie Drehbarkeit für den Sauerstoff durch Fixierung seiner beiden Valenzen in bestimmten Richtungen aufgehoben ist, eine Erscheinung, welche bei einfach gebundenen Atomen nirgends beobachtet ist. Nach ihr erscheinen sodann die Oxime nicht als stereoisomere Stickstoff-, sondern als isomere-Sauerstoffverbindungen[2]). Ferner würde die Existenz stereoisomerer, asymmetrischer Hydrazone eine andere Erklärung verlangen und endlich fällt mit der Annahme der Hypothese von V. Meyer die Parallele zwischen stereoisomeren Kohlenstoff- und solchen Kohlenstoff-Stickstoffverbindungen vollkommen weg.

Die Mängel einer derartigen Anschauung sind so bedeutend, dass der Wunsch nach einer experimentellen Widerlegung seit geraumer Zeit gehegt wurde.

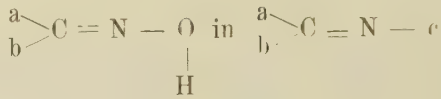
Wenn es gelänge, Isomerie bei Körpern nachzuweisen, deren an Stickstoff gebundenes Radical „eingliedrig“ ist, also

---

[1]) Berl. Ber. 23, 2764.

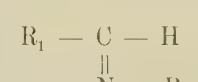
[2]) A. Hantzsch in Ladenburgs Handwörterbuch der Chemie 11, p. 230.

aus einem Halogen oder einem Kohlenwasserstoffrest besteht, so dass die Form:



übergingе, dann wäre die Hypothese von V. Meyer und K. Auvers endgiltig widerlegt.

Verbindungen dieser Art sind aber die Schiff'schen Basen von der allgemeinen Configuration:



Es sind wie bekannt, in der That von A. Eibner zwei Schiff'sche Basen gefunden worden, welche nach ihrem Verhalten nur als stereoisomere Verbindungen betrachtet werden können. Die Ansichten von W. von Miller und J. Plöchl über die Möglichkeit der Entstehung solcher Körper sind folgende: Diese Autoren haben, wie eingangs erwähnt, Gesetzmässigkeiten in der Anlagerung von Blausäure an Schiff'sche Basen aufgefunden. Sie dehnten diese Reaktion dann auch auf Hydrazone und Oxime aus und stellten in ihrer ersten Abhandlung über Schiff'sche Basen[1]) die gesammelten Erfahrungen in folgendem zusammen:

„Die Schiff'schen Basen, d. h. die Kondensationsprodukte aus Anilin und dessen Homologen mit Aldehyden und Ketonen lagern Blausäure an, gleichviel ob die Substituenten an dem die Doppelbindung enthaltenen Kohlenstoff-Stickstoffpaar der fetten, oder aromatischen Reihe angehören, mit Ausnahme des Anilids und Toluids der Benztraubensäure. Von den Hydrazonen und Oximen zeigen diese Eigenschaft

[1]) Berl. Ber. 28, 2020—2071.

nur die mit Alkylen der Fettreihe, während die mit Alkylen der aromatischen Reihe keine Blausäure anlagern."

„Es korrespondieren also die Schiff'schen Basen in Bezug auf ihr Anlagerungsvermögen von Blausäure mit den Oximen und Hydrazonen, welche aliphatische Radikale enthalten. Es korrespondieren anderseits aber in Bezug auf das Unvermögen Blausäure anzulagern die Verbindungen des Anilins, Phenylhydrazins und Hydrocylamins mit Brenztraubensäure und die Hydrazone und Oxime, welche aromatische Radikale enthalten." Wenn man nach dem Grunde dieser Verschiedenheiten sucht, so wird man unwillkürlich darauf geführt, denselben in gewissen räumlichen Konfigurationen dieser Körper zu suchen. Frägt man sich zunächst, ob Beziehungen zwischen den Blausäure nicht anlagerndern Verbindungen mit doppelter Kohlenstoff-Stickstoffverbindung, und den in stereoisomeren Formen auftretenden Körpern derselben Art einerseits und den anlagernden und den Stereoisomerie nicht zeigenden anderseits bestehen, so findet man, dass die Oxime und Hydrazone der aromatischen Reihe, welche Blausäure nicht anlagern, in stereoisomeren Formen enthalten sind, sodann dass solche Oxime und Hydrazone der Fettreihe, welche ausschliesslich Wasserstoff oder Alkyl am typischen Kohlenstoffatom enthalten und anlagern, keine derartigen Isomerien aufweisen. Man erkennt als deutlich das Verhältnis zwischen Blausäureanlagerung und dem Auftreten von Isomerie und W. v. Miller und J. Plöchl konnten in ihrer letzen Abhandlung: „Die Blausäure ein Reagens auf symmetrische Oxime, Hydrazone und Anilverbindungen[1]) folgende Sätze aufstellen:

„I. Alle Verbindungen vom Typus

$$\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!C = N R_1$$

welche Blausäure anlagern, treten nicht in stereoisomeren Formen auf, das Stickstoffatom ist symmetrisch, d. h. die drei Valenzen desselben liegen in einer Ebene."

[1]) Berl. Ber. 27; 1281.

„II. Alle Körper vom gleichen Typus, welche nicht anlagern, enthalten asymmetrischen Stickstoff, d. h. die dritte Valenz ist aus der Ebene der beiden herausgetreten. Diese Körper können in stereoisomeren Formen auftreten.“

„Die Blausäure ist demnach ein ausgezeichnetes Mittel zur Vorausbestimmung der Konfiguration von Oximen, Hydrazonen und Anilverbindungen. Ein solcher Körper, welcher dieselbe anlagert, wird in Zukunft vergeblich auf Steroisomerie untersucht werden.“

Bezüglich der Anschauungen über die ursprüngliche Lagerung der Valenzen des Stickstoffes in den genannten Körperklassen weichen, wie aus dem gesagten hervorgeht, die Ansichten von W. v. Miller und J. Plöchl von denen von Hantzsch ab, indem dieser die Asymmetrie als a priori durch die doppelte Bindung des Stickstoffes mit dem Kohlenstoff vorhanden annimmt[1]), während dieselbe nach Auffassung erstgenannter Forscher erst unter gewissen Bedingungen eintritt. Es ist über die räumliche Lagerung der Valenzen des dreiwertigen Stickstoffes noch so wenig bekannt, dass zur Zeit beide Anschauungen gleicher Weise Geltung beanspruchen könnten, wenn nicht gegen die räumliche Auffassung mehr Gründe sprächen[2]), als gegen die plane. Ueberdies giebt Hantzsch später selbst zu, dass seiner Annahme, die Valenzen des Stickstoffes seien durch den Eingang einer doppelten Bindung mit dem tetraëdrischen Kohlenstoffatom selbst tetraedrisch orientirt worden, eine nicht mehr als bildliche Bedeutung zukomme. Für die Erklärung des Auftretens von Isomerien ist es übrigens gleichgiltig, ob die dritte Valenz schon aus der Ebene getreten ist, oder erst austreten wird. Die Locierung dieser Valenz zu den vorhandenen aktiven Gruppen wird erst die Veranlassung zum Auftreten von Raumisomeren sein. Ihre freie Beweglichkeit ermöglicht sie, diejenige

[1]) Berl. Ber. 23,1.

[2]) Vergl. Fr. Kraft: „Zur Frage des asymmetrischen Stickstoffatomes.“ Berl. Ber. 23,2780.

Lage einzunehmen, welche der chemischen Natur des mit ihr verbundenen Elementes, oder Radikales einerseits und derjenigen der benachbarten Gruppen anderseits entspricht[1]). Da die begünstigte Lage nicht immer die einzige ist, welche auftritt, sondern auch minder begünstigte Konfigurationen unter Umständen beständig sein können, entstehen Isomerien und der letzte Grund ihres Auftretens ist demnach die durch die Natur der einwertig gebundenen Gruppen bedingte wechselseitige Anziehung oder Abstossung. Was die Schiff'schen Basen betrifft, so sind bei denselben die Gegensätze zwischen den zur Bildung von Stereoisomeren in Betracht kommenden Gruppen keine derart ausgeprägten, wie bei den Oximen. Die Versuche, Isomere aufzufinden, schlugen daher bisher fehl. Asymmetrie wird bei ihnen nur dann eintreten, wenn die an doppelt gebundenem Kohlenstoff befindlichen Substituenten sehr aktive Gruppen enthalten[2]). Dazu kommt noch die Frage der Existenzfähigkeit der zweiten raumisomeren Form. So ist z. B. die Anilinbenztraubensäure sicher asymmetrisch, jedoch ist ihre zweite Form noch nicht gefunden.

Durch die Entdeckung der sekundären Anilverbindungen schien man der Lösung der Frage näher gerückt. Da diesee Verbindungen Blausäure nicht anlagerten, musste man sie zur Klasse derer zählen, bei welchen Stereoisomerie möglich war. Die dem Phenylreste gegenüber sehr aktive Anilidogruppe dieser Basen konnte das Auftreten derselben begünstigen. Im Jahre 1894 gelang es nun A. Eibner zwei Körper zu finden[3]), welche ein Verhalten zeigen, das unseren jetzigen Forderungen für raumisomere Kohlenstoffverbindungen völlig entspricht. Es sind dies die beiden

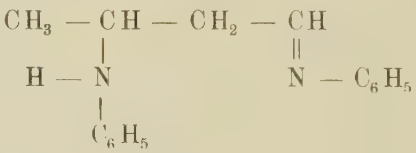
[1]) Vergl. A. Hantzsch: „Ueber die Beziehungen zwischen Konstitutionen, Konfiguration und chemischen Verhalten der Oxime." Berl. Ber. 25,2164.

[2]) W. v. Miller und J. Plöchl. Berl. Ber. 27,1296.

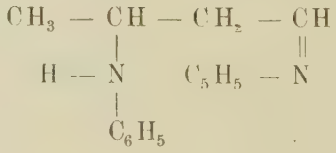
[3]) W. v. Miller und J. Plöchl über stereomere Anilverbindungen. Berl; Ber. 29,2977.

Aethylidenaniline, welche sich durch verschiedene Beständigkeit unterscheiden. Das eine schon von Eckstein gefundene hat den Schmelzpunkt 126° und ist die beständige Form. Das neue von A. Eibner gefundene Isomere hat den Schmelzpunkt 85° und stellt die labile Form dar. Es lässt sich einerseits in die bei 126° schmelzende Verbindung überführen, bildet anderseits Derivate, welche wie z. B. das Dinitroso- und das Benzoylprodukt verschieden von den betreffenden Abkömmlingen der hochschmelzenden Base sind. Diese Erscheinungen berechtigen zur Annahme, dass die genannten Basen stereomer sind.

W. v. Miller und J. Plöchl betrachten also die beiden krystallisierten Aethylidenaniline als sekundär-tertiäre Stickstoffbasen und nehmen als Ursache ihrer Stereomerie das Vorhandensein einer doppelten Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff an. Die beiden Stereomeren wären also hiernach so zu formulieren:



Aethylidenanilin von Schmelzpunkt 126° und



Aethylidenanilin von Schmelzpunkt 85°.

Hauptteil.

Eine Reihe experimenteller Thatsachen, welche A. Eibner, der das Studium der Schiff'schen Basen von der Art des Eckstein'schen Aethylidenanilins fortsetzte, im Laufe der Zeit auffand, bestimmten denselben an der Richtigkeit der in der Einleitung erwähnten bisherigen Auffassung der Konstitution dieser Base und deren Isomerer zu zweifeln.

Die wichtigsten dieser Thatsachen sind folgende:

1) Das Eckstein'sche Aethylidenanilin und sein Isomeres lagern Blausäure nicht an. Will man als Grund dieser Thatsache die Asymmetrie des Stickstoffes nicht annehmen so bleibt kaum eine andere Erklärung für dieselbe, als diese, dass in diesen Basen keine Kohlenstoff- Stickstoff-Doppelbindung vorhanden ist.

2) A. Eibner fand, dass sowohl das Aethylidenanilin von Eckstein und dessen Isomeres, als auch die beiden Aethyliden-o-Toluidine mit verdünnter Salzsäure und Salpetersäure luftbeständige krystallisierte Salze geben, nach deren Analysen die betreffenden Basen zweisäurig sind. Würden dieselben eine Anilgruppe enthalten, so dürften sie bei der Behandlung mit verdünnten Säuren hydrolysiert worden sein[1]) und es hätte eine Aldehydbase von der Form:

[1]) Vergl. O. Fischer: Salzbildung des Benzylidenanilins.

$$\begin{array}{l} CH_3 - CH - CH_2 - C\begin{smallmatrix} \diagup H \\ \diagdown O \end{smallmatrix} \\ \qquad\quad | \\ \quad H - N - C_6H_5 \end{array}$$

entstehen müssen. Das Auftreten einer solchen Verbindung ist jedoch nicht beobachtet worden.

3) Wie A. Eibner fand, lassen sich die beiden Aethylidenaniline nach der Ladenburg'schen Methode nicht reduzieren. Selbst durch Anwendung von Anylalkohol und Natrium, deren sich Bamberger stets mit Erfolg bediente, bleiben diese Basen unverändert. Später fanden A. Eibner und Peltzer dass die isomeren Aethyliden-o-Toluidine sich ebenso verhalten.

4) A. Eibner stellte zum ersten Male wohl definirte und krystallisierte Dinitrosoprodukte der beiden Aethylidenaniline[1]) und in Gemeinschaft mit Fr. Peltzer solche der isomeren Aethyliden-o-Toluidine her.

Diese Thatsachen liessen, wie erwähnt, starken Zweifel an der Richtigkeit der von W. von Miller und J. Plöchl vertretenen Auffassung über die Konstitution der genannten Körperklasse aufkommen und ich wurde mit der weiteren experimentellen Ausarbeitung dieses Gebietes durch Herrn Doktor A. Eibner betraut.

---

[1]) Berl. Ber. 29, 2977.

Experimenteller Teil.

Die Base von Eckstein stellte ich zuerst nach dessen Angabe dar[1]).

Da man aber nach dieser Methode, wegen Bildung schmieriger Nebenprodukte, blos mit kleinen Mengen operieren kann, und die Ausbeute 30% nicht überschritt, suchte ich nach einer anderen Darstellungsart.

Die Methode von A. Eibner[2]) der Darstellung dieser Base in wässeriger Lösung, liefert dieselbe zwar in rasch zu reinigender Form, da sich aber dabei auch die niedrigschmelzende Base bildet, so schien diese Art der Gewinnung für meinen Zweck nicht vorteilhaft. Zwar verwandelte ich anfangs stets die niedrig schmelzende Verbindung nach der Angabe von A. Eibner in die hochschmelzende mittels Jod, aber die Schwierigkeiten bei der Trennung und Reinherstellung der Eckstein'schen Base, so wie bei der Umwandlung der niedrig schmelzenden, veranlassten mich zu Versuchen, um rasch und ausschliesslich reine Eckstein'sche Base zu erhalten.

In 70° warmen Wasser vollzieht sich die Reaktion zwar schneller, aber man bekommt auch bei dieser Behandlung wie früher das Gemisch der Basen vom Schmelzpunkte 126° und 85°. Erst durch die Kombination der Methoden von Eckstein und A. Eibner gelang es mir die Base vom Schmelzpunkte 126° allein und in bester Ausbeute zu bekommen.

[1]) Eckstein, Inaugural Dissertation.

[2]) Berl. Ber. 27, 1299

Zu diesem Zwecke wurden 100 gr. Anilin in 200—300 ccm. Alkohol aufgelöst, dazu circa 50 ccm. Wasser zugegeben, (es darf keine Oelausscheidung bemerkbar sein). Zu dieser Mischung wird 50 gr. Acetaldehyd in Wasser gelöst zugegeben. Sollte gleich eine milchartige Emulsion entstehen, so setzt man etwas Alkohol zu. Nach einer Stunde fängt allmählich das Reaktionsgemisch sich zu trüben an und am anderen Tage erhält man ausschliesslich die erwünschte Base. Der grössere Teil derselben findet sich in krystallisierter Form neben einem Syrup, welcher nach Abgiessen der Mutterlauge und Anreiben mit Alkohol auch krystallisierte Base vom Schmelzpunkte 126° lieferte. Nach zweimaligem Umkrystallisieren war die Base ganz rein. Die Ausbeute betrug 84%.

Diacetylprodukt der Eckstein'schen Base.

Nachdem ein gelbes Dinitrosoprodukt der Eckstein'schen Base erhalten worden war, hegte A. Eibner Zweifel an der Richtigkeit der Annahme von Fr. Eckstein, dass bei der Behandlung seiner Base mit Essigsäureanhydrid, ein Monoacetylprodukt entstehe, um so mehr, als die von diesem Autor ausgeführten Analysen sehr schlecht auf dieses, jedoch besser auf das Diacetylprodukt stimmen.

Ich stellte zunächst nach der Angabe von Eckstein das Acetylprodukt[1]) dar und ermittelte, dass man nach dessen Vorschrift arbeitend, nicht immer zu einem krystallisierten Produkt gelangt. Nach mehreren Versuchen ermittelte ich folgende, stetskrystallisiertes Acetylprodukt liefernde Methode:

20 gr Eckstein'scher Base, (1 Mol.) fein zerrieben, wurden mit 5 mal der molekularen Menge (42,5 g) Essigsäureanhydrid zusammengemischt und 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde das Gemisch noch auf einem Asbestbade am Rückflusskühler etwas über zwei Stunden im Sieden erhalten, nach dem Er-

[1]) Inaugural-Dissertation Kassel 1893.

kalten die rot-gelbliche syrupartige Flüssigkeit in Wasser gegossen und dann stark geschüttelt. Nach kurzer Zeit ballte sich das Acetylprodukt als gelbliches, krystallinisches Pulver zusammen. Es wurde mit Wasser gewaschen, abgesaugt und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Ich bekam so schöne weisse Krystalle vom Schmelzpunkte 188°. Der Schmelzpunkt stimmt mit dem von Eckstein angegebenen überein. Die Verbindung ist löslich in Alkohol, sehr löslich im Benzol, verschmiert aber in demselben und kann am besten aus Alkohol krystallisiert erhalten werden. Zur Analyse wurde bei 100° getrocknetes, fein gepulvertes Acetylprodukt verwendet und mit pulverförmigen Kupferoxyd verbrannt:

I.) 0,4161 gr Substanz lieferten
1,1356 gr Kohlensäure und
0,2576 gr Wasser.

II.) 0,2332 gr Substanz lieferten
0,6364 gr Kohlensäure und
0,1442 gr Wasser.

III.) 0,1816 gr Substanz lieferten
14,4 ccm Stickstoff bei 727,5 mm Druck und 15°

IV.) 0,2699 gr Substanz lieferten
23,6 ccm Stickstoff bei 727,5 mm Druck und 15°

	Berechnet für $C_{20}H_{22}N_2O_2$		Gefunden I		Gefunden II	
C_{20}	240	74,593 pct.	74,43	—	74,43	pct.
H_{22}	22	6,832 „	6,87	—	6,86	„
N_2	28	8,695 „	8,93	—	9,09	„
O_2	32	9,658 „	—	—	—	—
Mol.	322	99,978				

Das Acetylprodukt der Eckstein'schen Base vom Schmelzpunkte 188° ist also in der That ein Diacetylprodukt und die Analysen von Eckstein sind demnach unrichtig.

Durch Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol wurden die Acetylgruppen eliminiert und man erhält in fast

quantitativer Ausbeute die Base vom Schmelzpunkte 126° zurück.

Nachdem nachgewiesen war, dass die Eckstein'sche Base ein Diacetylprodukt zu liefern im Stande ist, wurde man zu der Annahme gezwungen, dass sie zwei Imidogruppen enthält. Da anderseits schon von A. Eibner bemerkt worden war, dass diese Base in Chloroform, Benzol oder Schwefelkohlenstoff gelöst, Brom aufnimmt, so durfte man ausserdem auf das Vorhandensein einer Doppelbindung in derselben schliessen. Dieselbe konnte aber, da zwei Imidogruppen sich im Molekül befinden, keine $>C=N-$, sondern nur eine $>C=C<$ Bindung sein.

Man musste annehmen, dass diese Doppelbildung auch im Diacetylprodukte vorhanden sei und sich durch Bromanlagerung anzeige. Dies ist in der That der Fall, wie auch Eckstein schon gefunden hat. In Eisessiglösung ist die nicht sehr energisch stattfindende Aufnahme von Brom anscheinend am vollständigsten; weniger gut in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, am schlechtesten in Benzol.

Zu 10 gr Diacetylprodukt in circa 50 gr Eisessig gelöst, wurden 5 gr Brom, ebenso in Eisessig gelöst, zugetropft, die Farbe des Broms verschwindet nicht ganz, es entstand bald eine krystallinische Ausscheidung am Boden des Gefässes, da aber bald die Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkbar wurde, so wurde der ganze Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak neutralisiert. Es fiel sogleich ein weisses, krystallinisches Pulver aus und bildete sich ausserdem ein rotbraunes, zähes Oel, welches mit dem Glasstab in ammoniakhaltigem Wasser verrieben, auch ein weisses, krystallinisches Pulver lieferte. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Absaugen, wurde das weisse Krystallpulver auf Thontellern getrocknet und aus Benzol, hierauf aus Alkohol umkrystallisiert. Wenn man sogleich aus Alkohol umkrystallisiert, ist die Ausbeute sehr schlecht, weil Verschmierung eintritt. Die so erhaltenen Krystalle haben anfangs den Schmelzpunkt 142°, nach mehrmaligem Umkrystallisieren bekommt man den beständigen Schmelz-

punkt 156°. Eckstein giebt 153° an; er verwendete jedoch zu viel Brom, nämlich auf 10 gr Acetylprodukt 8 gr Brom, was mit der Berechnung für ein Molekül Brom nicht übereinstimmt.

Bei einem zweiten Versuche mit denselben Mengen wurde ebenso verfahren, nur das Ammoniak fortgelassen und sofort, nach Bildung der Krystalle in der Eisessiglösung, abgesaugt, getrocknet und wie vorher umkrystallisiert. Es ergaben sich Krystalle vom Schmelzpunkt 179,5°.

Beide Produkte sind bromhaltig, wie die Beilstein'sche Probe am Kupferoxydrat ergab. Nach den erhaltenen Analysen scheint jedoch keines der beiden Produkte das Dibromadditionsprodukt des Di-Acetylproduktes der Eckstein'schen Base zu sein, welches 33.33% Brom enthält. Es findet bei der Behandlung des Acetylderivates mit Brom in Eisessiglösung nur langsame Aufnahme des Halogens statt und nach einiger Zeit tritt wie erwähnt deutlich Bromwasserstoff auf, was auf teilweise Substitution schliessen lässt. Die Analysenzahlen beider Bromprodukte nähern sich denjenigen eines aus zwei Molekülen des Acetylproduktes und zwei Atomen Brom bestehenden Bromderivates, welches 19,90% Brom enthält.

Die Analysen ergaben:

I.) Bromprodukt vom Schmelzpunkt 156°.

1.) 0,1851 gr Substanz lieferten
0,0783 gr Bromsilber.

2.) 0,2489 gr Substanz lieferten
0,1158 gr Bromsilber.

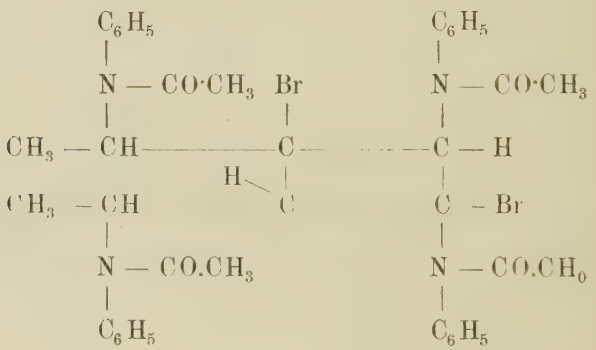
3.) 0,2561 gr Substanz lieferten
0,1198 gr Bromsilber.

II.) Bromprodukt vom Schmelzpunkt 179°.

4.) 0,2230 gr Substanz lieferten
0,0305 gr Bromsilber.

Berechnet für		Gefunden			
$C_{20}H_{20}Br_2N_2O_2$	$C_{40}H_{42}Br_2N_4O_1$	1.	2	3	4
C_{20} — 240	C_{40} — 480				
H_{20} — 20	H_{42} — 42				
Br_2 — 160 — 33,32%	Br_2 — 160 — 19,90%	15,17	17,46	19,97	—
N_2 — 28	N_4 — 56				
O_2 — 32	O_4 — 64				
Mol. 460	Mol. 802				

Nach den Analysenzahlen schliessend scheinen die beiden Bromprodukte keine einheitlichen Körper zu sein. Doch könnte ihnen ein Bromprodukt von der Formel

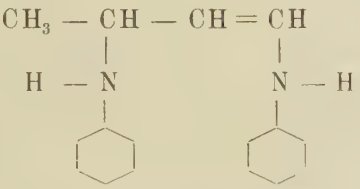


zu Grunde liegen.

Es kann durch Addition von 2 Atomen Brom und nachherige Abspaltung von 2 Molekülen Bromwasserstoff aus 2 Molekülen des Additionsproduktes und Zusammentritt der Reste entstanden gedacht werden. Die beiden erhaltenen Bromprodukte nehmen kein Brom mehr auf. Ob dieselben isomer sind und welche Formeln sie besitzen, konnte ich wegen Zeitmangel nicht mehr ermitteln.

Bei der Behandlung mit Natrium und absoluten Alkohol regenerieren beide die Eckstein'sche Base und zwar liefert das Produkt vom Schmelzpunkt 179,5° die bessere, aber immerhin schlechte Ausbeute.

Es dürfte durch diese Thatsachen der Bromaufnahme und Abgabe das Vorhandensein einer Kohlenstoffdoppelbindung im Diacetylderivate der Eckstein'schen Base wahrscheinlich gemacht sein. Die Konstitution der Eckstein'schen Base kann man sich demnach so vorstellen:



Umwandlung und Reduktion des Dinitrosoproduktes der Eckstein'schen Base.

A. Eibner erhielt bei der Reduktion der Dinitrosoprodukte der beiden krystallisierten Aethylidenaniline mit Zinn und Salzsäure neben Tetrahydrochinaldin auch Paraphenylendiamin. Bei der damals herrschenden Auffassung über die Konstitution dieser Basen musste er annehmen, dass die zweite Nitrosogruppe sich in einem der Benzolkerne in Parastellung, ähnlich wie im Nitrosodimethylanilin, befinde. Nachdem wahrscheinlich geworden war, dass die Eckstein'sche Base bisekundär ist, musste diese Annahme fallen gelassen und das Auftreten von p-Phenylendiamin bei dieser Reduktion, durch die Annahme intermediärer Wanderung einer (NO) Gruppe zu Beginn der sauren Reduktion erklärt werden.

Bekanntlich haben O. Fischer und E. Hepp[1]) Nitrosoamine durch Behandeln mit alkoholischer Salzsäure in p-Nitrosoverbindungen verwandelt. Wurde diese Reaktion auf das Dinitrosoprodukt der Eckstein'schen Base angewendet, so konnte eine oder beide (NO) Gruppen wandern. Im ersteren Falle konnte bei der nachfolgenden Reduktion mit Zinn und Salzsäure Tetrahydrochinaldin und p-Phenylendiamin, im

[1]) Berl. Ber. 19, 2991.

letzteren neben diesen p-Amidotetrahydrochinaldin erhalten werden.

Der Versuch ergab, dass nur Tetrahydrochinaldin und p-Phenylendiamin entstanden waren und zwar beide, wie zu erwarten war, in einer viel besseren Ausbeute, als bei der direkten Reduktion.

Darstellung des Dinitrosoproduktes.

Nach der Angabe von A. Eibner stellte ich das Dinitrosoprodukt auf folgende Weise dar:

Die fein zerriebenen Krystalle der Eckstein'schen Base wurden in der berechneten Menge von Salzsäure (1:1) (3 Mol.) gelöst, in mit Eis gekühltes Wasser gegossen und dazu langsam zwei Moleküle Natriumnitrit zutropfen gelassen. Es entstand sofort ein hellgelber, flockiger Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann auf Thontellern getrocknet wurde. Eine Portion krystallisierte ich aus warmen Alkohol um, in welchem die Verbindung sehr schwer löslich ist. Es bildeten sich bernsteingelbe, nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 161°. Das Umkrystallisieren aus Chloroform liefert viel grössere Krystalle vom rhomboëdrischen Habitus; sie sind rötlichgelb gefärbt. Handelt sichs darum rasch eine grössere Menge reinen Dinitrosoproduktes zu erhalten, so löst man das trockene Rohprodukt in wenig Chloroform, versetzt mit Alkohol bis zur Färbung und lässt stehen.

Das so erhaltene Dinitrosoprodukt wurde nun durch 12 stündiges Stehen mit alkoholischer Salzsäure umgelagert und dann mit Zinn und Salzsäure reduziert. Beim Erkalten schied sich eine Krystallmasse ab, welche abgesaugt und aus Salzsäure umkrystallisiert wurde. Sie stellt das Zinndoppelsalz des gebildeten Phenyldiamins dar. Dasselbe wurde mit Kali zersetzt, die Base mit alkoholhaltigem Aether ausgezogen, der Auszug mit Salzsäure geschüttelt und die saure Lösung auf dem Wasserbade konzentriert. Die sich ausscheidenden blättrigen Krystalle bestanden aus salzsauren

p-Phenylendiamin. Zur Reinigung wurden sie in Wasser gelöst und nach Zusatz von etwas Salzsäure und viel Alkohol auskrystallysieren gelassen. Das Salz wurde so in rein weissen atlasglänzenden Blättchen erhalten, welche folgende Analysenzahl gaben:

0.2282 gr. Substanz lieferten 0,3597 Clorsilber:

Berechnet für		Gefunden.
$C_6H_{10}N_2Cl_2$		I.
C_6	— 72	—
H_{10}	— 10	—
N_2	— 28	—
Cl_2	— 71 — 39,22 %	— 38,99 %
Mol.	181.	

Die Lösung gab die von A. Eibner angegebenen Reaktionen.

1) mit salzsaurem Anilin gemischt auf Zusatz von Eisenchlorid, eine blaugrüne Färbung, in Verdünnung blau. — Indamin.

2) Beim Kochen mit überschüssigem Anilinsalz und Bichromat: Rotfärbung. — Safranin.

3) Mit Schwefelwasserstoff gesättigt auf Zusatz von Eisenchlorid: violette Färbung. — Lauth's Violett.

Es war also in der That p-Phenylendiamin entstanden. Die Ausbeute war bedeutend besser, als die von A. Eibner ohne die O. Fischer-Hepp'sche Umlageruug erhaltene.

In den Mutterlaugen vom Zinndoppelsalz musste sich die gebildete Hydrochinaldinbase befinden. Nachdem bei fortgesetzten Eindampfen nichts mehr auskrystalliserte, wurde sie alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das übergegangene Oel wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit Nitrit versetzt. Es fiel ein gelbes Oel aus. Königs[1]) stellte bekanntlich aus Nitrosotetrahydrochinaldin durch Schütteln mit verdünnter Salpetersäure das Nitronitroso-

[1]) Berl. Ber. 16. 730.

tetrahydrochinaldin, einen festen, krystallinischen Körper dar. Als ich das erhaltene Oel mit Salpetersäure vom sp. G. 1,2 schüttelte, erhielt ich auch einen festen Körper, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol in gelben, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 152° erhalten wurde.

0.1185 gr Substanz lieferten 20,5 ccm. Stickstoff bei 18,5° und 712mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden.
$C_{10}H_{11}N_3O_3$	I.
N_3 — 19,00%	18,87%

Dieser Körper ist identisch mit dem schon von Möller[1]) und nacher von A. Eibner erhaltenen Nitronitrosotetrahydrochinaldin. Die Ausbeute war beträchtlich.

Bei der Umlagerung des Dinitrosoproduktes der Eckstein'schen Base nach Fischer und Hepp und nachfolgender Reduktion waren also in besserer Ausbeute als von A. Eibner das p-Phenylendiamin und Tetrahydrochinaldin, nicht aber ein Amidotetrahydrochinaldin entstanden. Es ist also nur eine (NO) Gruppe gewandert, die andere abgespalten worden.

Gelbes Benzoylnitrosoprodukt der Eckstein'schen Base.

Nachdem durch das Vorhandensein eines Diacetyl- und Dinitrosoproduktes, sowie durch Umwandlung und Reduktion des letzteren die bisekundäre Natur der Eckstein'chen Base sehr wahrscheinlich gemacht worden war, bedurfte es noch eines weiteren exakten Beweises für die neue Annahme.

Vor kurzem haben A. Eibner und Peltzer[2]) gezeigt, dass die Benzoylprodukte der isomeren Basen aus o-Toluidin und Acetaldehyd sich nitrosieren lassen und so wohl charakterisierte krystallinische Derivate liefern. Dasselbe ist beim Benzoylprodukt der Eckstein'schen Base der Fall.

[1]) Ann. f. Chem Pharm. 242. 314.
[2]) Berl. Ber. 33, 3460.

Darstellung des Benzoylproduktes der Base von Eckstein.

15gr dieser Base wurden in Benzol aufgelöst, die berechnete Menge 2%tiger Natronlauge (3 gr) zugegeben und dann allmählich 9gr Benzoylchlorid unter häufigem Schütteln zugegeben. Das Benzoylderivat fällt bald krystallinisch heraus, da es in Benzol schwer löslich ist. Es wurde dann abgesaugt, mit Aether gewaschen und getrocknet.. Die Rohausbeute betrug 13.5gr. Die weissen seidenglänzenden Blättchen haben nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 218°; den gleichen fand Eckstein.

Aus diesem Benzoylderivate wurde nun das Benzoylnitrosoprodukt folgendermassen dargestellt:

2 gr Benzoylderivat wurden in Chloroform gelöst und mit circa 1½ Vol. Alkohol verdünnt. Zu dieser Mischung wurde die berechnete Menge Natriumnitrit unter kräftigem Schütteln, auf einmal zugegeben und nachher so lange tropfenweise verdünnte Salzsäure zugegeben, bis die Flüssigkeit beim Einfallen der Salzsäure sich nicht mehr rötlich färbte. Die Chloroformlösung wurde nun im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, bis zur neutralen Reaktion gewaschen und mit Pottasche getrocknet. Hierauf wurde das Chloroform fast ganz wegdestilliert. Als der Inhalt des Kolbens dickflüssig geworden war, fügte ich etwas Alkohol zu. Nach kurzer Zeit krystallisierte daraus das Nitrosoprodukt sehr schön aus. Um es zu reinigen, wurde es aus siedendem Aether umkrystallisiert. Die Krystalle sind gelb gefärbt, ähnlich dem Bernstein und sehr stark lichtbrechend. Sie sind in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich. Durch Zugabe von Petroläther zur ätherischen Lösung erhält man rasche Krystallbildung. Will man schöne, grosse Krystalle bekommen, so ist es am besten aus reinem siedenden Aether umkrystallisieren. Dieses Benzoylnitrosoprodukt hat den Schmelzpunkt 147,5°. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

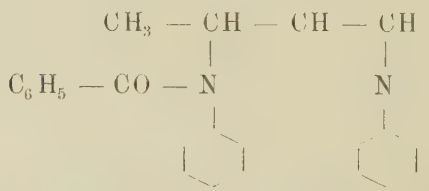
I. 0,2753 gr Substanz lieferten
0,7491 gr Kohlensäure, und
0,1428 gr Wasser

II. 0,2113 gr Substanz lieferten
0,5758 gr Kohlensäure und
0,1298 gr Wasser

III. 0,1625 gr Substanz lieferten 16,5 ccm Stickstoff bei 718 mm Druck und 10°

	Berechnet für:		Gefunden:	
	$C_{23}H_{21}N_3O_2$		I	II
C_{23}	— 276 —	74,37 %	— 74,21 %	— 74,32 %
H_{21}	— 21 —	5,67 „	— 5,76 „	— 5,66 „
N_3	— 42 —	11,33 „	— 11,13 „	— —
O_2	— 32 —	8,63 „	— —	— —
Mol.	371 —	100,00.		

Diese Verbindung dürfte also die Formel:



besitzen.

Umwandlung des gelben Benzoylnitrosoproduktes in ein grünes.

Bei der Umwandlung des Dinitrosoproduktes der Eckstein'schen Base nach O. Fischer und Hepp durfte man infolge der grossen Empfindlichkeit dieser Basen gegen andauernde Einwirkung von Mineralsäuren nicht erwarten, ein isolierbares, krystallisiertes Umwandlungsprodukt zu erhalten. Eher war dies vom Benzoylnitrosoprodukte vorauszusehen, da in demselben die Benzoylgruppe dem Mole-

küle mehr Festigkeit verliehen hatte. In der That gelang die Umwandlung in sehr befriedigender Weise.

5 gr des gelben Benzoylnitrosoproduktes wurden in absoluten Alkohol gelöst, und soviel alkoholischer Salzsäure zugegeben, dass ein Volumen von circa 200 ccm entstanden war. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht stehen gelassen. Beim Versetzen mit Wasser fiel ein gelbbrauner Niederschlag heraus, welcher Blättchen, ähnlich dem Calomel bildete. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser wurde der Niederschlag mit Wasser erwärmt, wodurch er eine prachtvoll grüne Farbe annahm. Das Filtrat reagierte nun stark sauer, das ursprüngliche Produkt war also ein salzsaures Salz. Ich erhielt diesen grünen Körper in einer Ausbeute von 4 gr.

Das Filtrat vom ursprünglichen gelbbraunen Niederschlage lässt mit Soda einen gelbgrünen Niederschlag fallen, der beim Kochen mit Wasser die Farbe nicht verändert und identisch mit dem letzgenannten ist. Durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, wurde das grüne Umwandlungsprodukt gereinigt und besitzt dann einen Schmelzpunkt von 217°. Es ist löslich in Chloroform und Benzol, am besten aber krystallisiert man es aus siedendem Alkohol um.

Der neue Körper erinnert in Bezug auf Farbe und Krystallform sehr an Dimethylanilin und verrät dadurch schon, dass er eine Para-Nitrosogruppe enthält.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I) 0,1303 gr Substanz lieferten
0,3547 gr Kohlensäure und
0,0655 gr Wasser.

II) 0,1519 gr Substanz lieferten
0,4154 gr Kohlensäure und
0,0644 gr Wasser

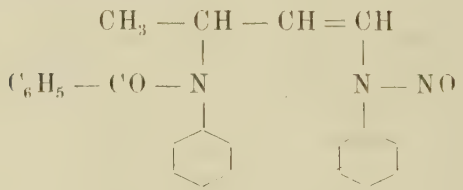
III) 0,1288 gr Substanz lieferten
14 ccm. Stickstoff bei 724 mm Druck und 16°.

IV) 0,1427 gr Substanz lieferten
14,9 ccm. Stickstoff bei 724 mm Druck und 18°.

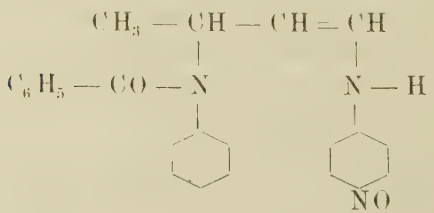
	Berechnet für: $C_{23}H_{21}N_3O_2$		Gefunden I.		II.	
C_{23}	— 276 —	74,37 %	— 74,25	%	— 74,52	%
H_{21}	— 21 —	5,67 „	— 5,58	„	— 5,51	„
N_3	— 42 —	11,33 „	— 11,64	„	— 11,26	„
O_2	— 32 —	8,63 „	—	—	—	
	Mol. 371 —	100,00				

Der Körper vom Schmelzpunkte 217° unterscheidet sich also nicht in seiner procentischen Zusammensetzung von dem gelben Benzoylnitrosoprodukte vom Schmelzpunkt 147,5°, ist ihm also strukturisomer, weil durch Umlagerung aus ihm entstanden.

Die Konstitutionsformeln der beiden Nitrosoprodukte sind also folgende:



Gelbes Benzoylnitrosoprodukt Schm.-P. 147,5°



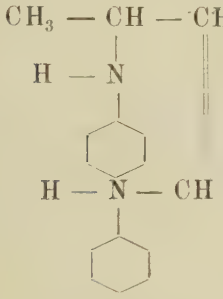
Grünes Benzoylnitrosoprodukt Schm.-P. 217°.

Die Nitrosierung dieses p-Nitrosoproduktes gelang bisher nicht.

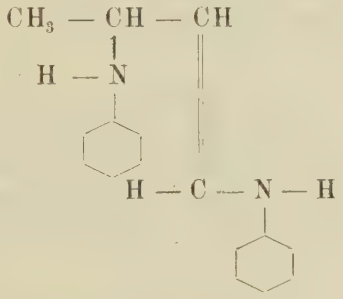
Durch die angeführten experimentellen Untersuchungen und unter diesen ganz besonders durch die letztbeschriebene

Umwandlung des gelben Benzoylnitrosoproduktes dürfte die bisekundäre Natur der Eckstein'schen Base bewiesen sein.

Da es ferner höchst wahrscheinlich ist, wie A. Eibner angedeutet hat, dass das niedrigschmelzende Aethylidenanilin dieselbe Zusammensetzung besitzt, so beruht die Stereomerie der beiden Verbindungen nicht auf Kohlenstoff-Stickstoffisomerie im Sinne der Benzaldoxime, sondern sie ist wahrscheinlich eine Kohlenstoffisomerie im Sinne derjenigen der Fumar- und Maleïnsäure, und dürfte die labile oder maleïnoide Form der niedrig schmelzenden, die stabile oder fumaroïde der hochschmelzenden Base zukommen:



Aethylidenanilin von Schm.-P. 85°



Aethylidenanilin von Schm.-P. 126°

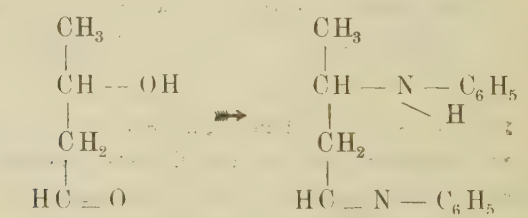
Drei Versuche, welche zum Beweise des Vorhandenseins der zwei Imidogruppen in der Eckstein'schen Base unternommen wurden, aber wegen Zeitmangel nicht vollendet werden konnten, seien hier noch angeführt:

I.) Erhitzt man Eckstein'sche Base mit Phenylsenföl auf dem Asbestbade so lange, bis die entstandene Flüssigkeit stark gelb geworden ist, so entsteht Sulfocarbanilid vom Schmelzpunkte 153° in sehr guter Ausbeute. Das Auftreten dieses Körpers würde das Vorhandensein von 2 Imidowasserstoffen beweisen, wenn noch erwiesen ist, dass neben ihm ein hydriertes Chinaldin entsteht.

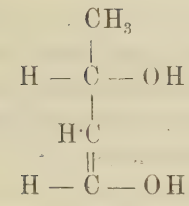
II.) Beim Kochen der Eckstein'schen Base mit Benzaldehyd, bemerkt man Wasseraustritt. Das Produkt krystallisierte erst nach zwei Monaten in langen, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 95°. Das Produkt giebt ein gelbes, krystallinisches salzsaures Salz, welches mit Ammoniak wieder weiss wird; in Alkohol ist es löslich und giebt ein Pikrat; ist also vielleicht ein Chinaldinderivat.

III.) Bei längerem Stehen der Eckstein'schen Base mit Jodmethyl, bei gewöhnlicher Temperatur erhält man eine syrupöse Masse, die nach Entfernung des überschüssigen Jodmethyls mit Wasserdampf behandelt wurde. Es ging dabei als Spaltungsprodukt Dimethylanilin über. Die Anwesenheit derselben gab sich durch den Geruch und die Malachitgrünreaktion kund.

Das Aethylidenanilin von Eckstein kann nach der Auffassung von W. v. Miller und J. Plöchl vom Aldol abgeleitet gedacht worden, wenn man die Hydroxylgruppe derselben durch die Anilidogruppe und das Aldehydsauerstoffatom durch den Anilrest ersetzt denkt:

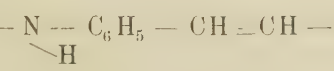


Da diese Base nun aber thatsächlich bisekundär ist, so muss man annehmen, dass diese ursprünglich vorhandene sekundertärtiäre Form, wegen ihrer Unbeständigkeit, rasch in die bisekundäre übergeht.



Diese letztere muss von einem isomeren Aldol (Glycol) abgeleitet gedacht werden. Es war nun interessant zu untersuchen, ob aus Aldol sich die Base vom Schmelzpunkte 126° darstellen liesse.

Erhitzt man ein Molekül, im Vacuum fraktioniertes (bei 20 mm Druck) bei 95° siedendes Aldol, welches ich nach der Angabe von Wurtz[1]) dargestellt hatte, mit 2 Mol. Anilin im Rohr 4 Stunden auf 100°, oder lässt man dasselbe mit Anilin circa 48 Stunden stehen, so erhält man in beiden Fällen mit Krystallen durchsetzte, dicke Flüssigkeiten. Die ersteren schmolzen nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus Alkohol bei 126° und besassen die charakteristischen Formen der Eckstein'schen Base. Die Ausbeute war in beiden Fällen nicht beträchtlich. Auch das Aldolanilin, welches ich nach der Angabe von Münch[2]) darstellte, lieferte mit 1 Molekül Anilin 3 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt, das Aethylidenanilin vom Schmelzpunkt 126° wenn auch in geringerer Ausbeute. Bei diesen Synthesen müsste man die Existenz des schon erwähnten Aldols in der Glycolform und eines isomeren Aldolanilins von der Form:



annehmen, wenn man nicht voraussetzen darf, dass primär ein sekundär-tertiäres Aethylidenanilin entstanden ist. Er-

[1]) Beilstein I, 963. Jahres-Ber. 1872, 449. 1881, 399.

[2]) Inaugural-Dissertation.

wähnenswert ist noch, dass ich aus einem aus Paraldol vom Schmelzpunkt 80—90° durch Destillieren im Vacuum (16 mm Druck) erhaltenen, bei 95° siedendem Aldol durch Stehenlassen mit Anilin im Dampfschranke, die beste Ausbeute an Aethylidenanilin vom Schmelzpunkte 126° erhielt. Ich hatte diesen Versuch angesetzt, um ein sicher von Acetaldehyd freies Aldol als Ausgangsmaterial zu haben. Möglicherweise war dies das isomere Aldol. Die mir zur Verfügung stehende Zeit erlaubte ein näheres Eingehen auf diese Frage nicht mehr.

Anhang.

Es wäre nun noch zu untersuchen, ob alle bisher im chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu München dargestellten und als sekundär erkannten, sogenannten Schiff'schen Basen bisekundär sind, oder ob es doch solche giebt, welche tertiär-sekundär im Sinne von W. von Miller's und J. Plöchl's sind.

Zur Lösung dieser Frage sind von A. Eibner schon früher Versuche angestellt, die unter anderem ergaben, dass die von L. Sender aus Propylaldehyd und Anilin und die von Wormser aus Aceteldehyd und p-Toluidin, sowie die von A. Eibner und Peltzer aus Acetaldehyd und o-Toluidin erhaltenen Basen bisekundär sind, da sie wohl charakterisierte, krystallinische Binitrosoprodukte liefern.

Fraglich erscheint noch, welche Konstitution die von Możdżynski[1]) aus as-m-Xylidin und Acetaldehyd erhaltene Base hat. Es erscheint wahrscheinlich, dass sie nicht bisekundär, sondern sekundär-tertiär ist, da sie bei der Behandlung mit Salzsäure eine Aldehydbase liefert, die bei der Kondensation mit Anilin wieder die ursprüngliche Base regeneriert. Damit stimmt überein, dass diese Base nach den Angaben von Możdżynski weder Aldehyd- noch Benzoylprodukt liefert. Wenn dieselbe in der That sekundär-tertiär ist, so durfte sie kein Dinitrosoderivat liefern und das salzsaure Salz derselben müsste sehr labil, oder garnicht zu erhalten sein. Zur Beantwortung dieser Fragen stellte ich die

[1]) Inaugural-Dissertation.

die in Rede stehende Base nach den Angaben von Mozdzynski, wie folgt dar:

20 gr as-m-Xylidin wurden in 300 gr Wasser suspendiert und am Rückflusskühler bis 70° erwärmt. Dann wurde etwas mehr als die berechnete Menge, also etwa 10 gr Acetaldehyd mit Wasser verdünnt und tropfenweise unter fortwährendem Schütteln zugegeben. Nach halbstündigem Erwärmen der Flüssigkeit wurde sie abgekühlt. Das am Boden und Wänden anhaftende Oel, wurde von der Emulsion getrennt, welche noch ausgeäthert wurde. Die ätherische Lösung mit der Hauptportion des festgewordenen Oeles hinterlässt nach dem Abdestillieren des grösseren Teiles des Aethers einen krystallinischen Brei, der mit Petroläther angerührt, weisse Krystalle ausscheidet. Die so erhaltenen Krystalle wurden nochmals aus Alkohol umkrystallisiert und besassen den von Mozdzynski angegebenen Schmelzpunkt 147°.

Aus dieser Base stellte ich das Nitrosoprodukt dar, indem ich dieselbe in verdünnter Salzsäure auflöste, die Lösung in Eiswasser goss und die berechnete Menge Natriumnitritlösung zugab. Es entstand sofort ein flockiger, gelber, amorpher Niederschlag, welcher abgesaugt und auf Thontellern getrocknet wurde. Die Krystallisationsversuche misslangen, da der Körper aüs allen Lösungsmitteln amorph zurückblieb. Den Schmelzpunkt konnte ich nicht bestimmen, denn das Produkt schmilzt schon bei Handwärme. In Alkohol, Aether, Benzol selbst Petroläther ist es sehr leicht löslich. Trotz dieser unangenehmen Eigenschaften des Nitrosoproduktes wurde eine Analyse ausgeführt.

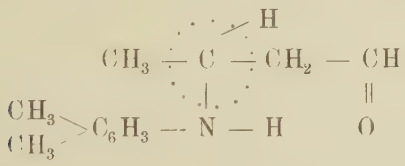
0,1927 gr Substanz lieferten 18,6 ccm Stickstoff bei 724 mm Druck und 16°.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{24}N_4O_2$ ·	
N — 16 %	N — 10,4 %

Das Mononitrosoprodukt hat 13 % N.

Da also dieses Nitrosoprodukt sich durch seine Unfähigkeit zu krystallisieren und durch den niedrigen Stickstoffgehalt von allen bisher dargestellten Nitrosoprodukten Schiff'scher Basen unterscheidet, so besteht grosse Wahrscheinlichkeit, dass es nur eine (NO)-Gruppe enthält, das heisst, dass die Base von Mozdzynski wirklich sekundär-tertiär ist.

Die Base von Mozdzynski giebt auch ein in Wasser schwer lösliches, salzsaures Salz, welches aber im Exsiccator rasch Salzsäure abgiebt. Es musste demnach auf eine Analyse derselben verzichtet werden und es spricht diese Thatsache ebenfalls dafür, dass die Base aus as-m-Xylidin und Acetaldehyd nicht bisekundär ist und sie scheint also die einzige zu sein, welche der Auffassung W. von Miller und J. Plöchl entspricht. Dass Mozdzynski vergebens ein ihr Isomeres suchte, ist ein neuer Beweis dafür, das Kohlenstoff-Stickstoffstereomerie bei wirklichen Anilverbindungen noch aufgefunden ist. Die Isomerie der von Mozdzynski gefundenen beiden Aldehydbasen aber dürfte auf das Vorhandensein eines asymetrischen Kohlenstoffatomes in diesen beiden Verbindungen zurückzuführen sein:



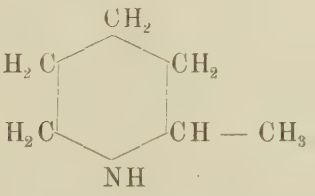
Aus dem chemischen Institute der Königl. Universität Breslau.

Ueber Derivate des Pipecolins.

Das Pipecolin wurde bereits von A. Ladenburg durch Reduktion von Picolin mit Natrium und Alkohol gewonnen.

Da dasselbe als sekundäre Base mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung ergiebt, die ebensowenig wie die hieraus durch Reduktion zu erhaltene Hydrazinverbindung bekannt ist, obwohl sie durch H. Bunzel in der Inaugural-Dissertation Breslau 1891 beschrieben wurden, so unternahm ich es auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Ladenburg genannte Verbindungen darzustellen:

Darstellung des Pipecolins.



Das Pipecolin wird ähnlich dem Piperidin[1]) aus α-Picolin[2])[3]) S. P. 129° durch Reduktion dargestellt, indem 20 gr α-Picolin in einem geräumigen Rundkolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade mit 350 gr absoluten Alkohol

[1]) A. 247, 51.

[2]) B. 22, 1053 Hugo Bunzel: Ueber die Oxydation des α-Pipecolins.

[3]) B. 18, 47 A. Ladenburg und O. F. Roth: Studien über das käufliche Picolin.

versetzt und zu der Mischung allmählich 30 gr metallisches Natrium in Stücken zugegeben werden.

Lässt die zunächst stürmische Reaktion nach, so erwärmt man, bis alles Natrium aufgelöst ist.

Nach etwa einer halben bis dreiviertel Stunde ist die Reaktion beendet.

Hierauf versetzt man es nach erfolgter Abkühlung mit der doppelten Menge Wasser, um das Alkoholat zu zersetzen und destilliert dann mit Wasserdämpfen, wodurch Alkohol und Pipecolin übergehen. Durch Salzsäure wird schliesslich das Destillat angesäuert, der Alkohol durch die Destillation zurückgewonnen und der Rest, salzsaures Pipecolin, bis zur Trockene eingedampft. Da sich indessen das Salz etwas braun färbt, so konzentriert man besser nur bis zur syrupösen Konsistenz.

Hieraus wird die Base durch Kalihydrat freigemacht, nach dem Trocknen über Kali destilliert und als wasserklare Flüssigkeit vom Siedepunkt 119—122° erhalten.

Darstellung des Nitrosopipecolins.

Aus frisch dargestelltem Pipecolin wird das Nitrosoprodukt analog der Darstellung des Nitrosopiperidins nach Ladenburg dargestellt[1]):

Man verdünnt 10 gr Pipecolin mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser und neutralisiert dieses Gemisch mit 3 Teilen 30prozentiger Schwefelsäure. Die saure Lösung wird sodann abgekühlt und zu derselben 2 Teile möglichst konzentrierte kalte Natriumnitritlösung tropfenweise zugegeben.

Bei gutem Kühlen mit Eis ist die Reaktion nach einer Stunde vollendet.

Das Nitrosoprodukt setzt sich an der Oberfläche als eine hellgelbe Oelschicht ab, die im Scheidetrichter getrennt, mit wenig konzentriertem Kali ausgewaschen wird.

[1]) A. 221, 278. — A. 127, 75. — B. 15, 425.

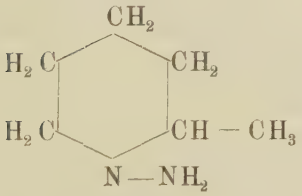
Wenn man bessere Ausbeuten erhalten will, kann man statt im Scheidetrichter zu trennen, das Nitrosoprodukt ausäthern.

Beim Verdampfen des Aethers erhält man fast reines Nitrosopipecolin, das ohne weiteres zur Verarbeitung auf das Hydrazin angewendet werden kann. Im luftverdünnten Raume 31 mm Druck siedet bei 123°.

0,1508 gr Substanz lieferten:
0,3098 gr CO_2
0,1279 gr H_2O —
0,1408 gr Subst.: 26,6 cm N (756,4 mm 15°).

Berechnet für: $C_6H_{12}N_2O$.		Gefunden:	
C	56,25	C	56,02
H	9,37	H	9,42
N	21,88	N	22,09

Pipecollylhydrazin.



Entsprechend der Darstellung des Piperylhydrazins[1]) kann man aus dem Nitrosopipecolin das betreffende Hydrazinderivat gewinnen.

Zu dem Zwecke versetzt man 10 gr Nitrosopipecolin mit 100 gr Wasser und 45 gr Zinkstaub. Hierauf lässt man bei guter Abkühlung, am besten mit Eis, allmählig unter Schütteln 47 gr Essigsäure (50%) zufliessen. Die besten Ausbeuten erhält man, wenn man den Versuch Nachmittags

[1]) B. 15, 859 Ludwig Knorr: Ueber Piperylhydrazin.

ansetzt und das Reaktionsgemisch unter Kühlung bis zum nächsten Tag sich selbst überlässt.

Am nächsten Tage wird die Reaktion noch durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt bis der charakteristische Geruch des Nitrosamins verschwunden ist und nach dem Erkalten alkalisch gemacht. Aus dem Reaktionsgemische scheidet sich ein Oel ab, das ausgeäthert und in ätherischer Lösung mit Kali-Carbonat getrocknet wird. Mehrere Portionen werden zusammengegeben und dann der Aether abdestilliert.

Es bleibt ein Oel zurück.

Die letzten Wasserspuren des zurückbleibenden Oeles werden, durch Trocknen mit Baryt und Destillieren über demselben, entfernt. Man erhält es als wasserklares Oel vom Siedepunkt 156—160° und dem spezifischen Gewicht 0,90058 bei 19° bezogen auf Wasser von 4°.

I.) 0,2991 gr Substanz lieferten:
0,3223 gr Wasser und
0,6877 gr Kohlendioxyd.

II.) 0,1400 gr Substanz lieferten 30,8 ccm Stickstoff bei 758 mm Druck und 24°.

	Berechnet für: $C_6H_{14}N_2$		Gefunden: I.		II.	
C_6	— 72 —	63,15 %	62,8 %		— %	
H_{14}	— 14 —	12,28 „	12,07 „		— „	
N_2	— 28 —	24,56 „	— „		24,59 „	
Mol. =	114 —	99,99				

Diese Darstellung ist modifiziert worden, weil das erwähnte Hydrazin sehr schwer mit Wasserdämpfen übergeht [1]).

Nach anderthalbtägiger Wasserdampfdestillation bekommt man noch immer eine starke Reduktion der Fehling'schen Lösung, selbst wenn man mit kleinen Mengen des Ausgangs-

[1]) B. 15, 859 Ludwig Knorr: Ueber Piperyllhydrazin.

materials (10 gr Pipecolin) den Versuch anstellt. Ferner gelingt es auch nicht das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure bis zur syrupösen Konsistenz einzudampfen, weil es immer flüssig bleibt und braun wird. Versetzt man den braunen Rückstand mit Kali um die Base frei zu machen, so unterliegt sie einer Zersetzung, die durch starken ammoniakalischen Geruch wahrnehmbar ist.

Salze des Pipecollylhydrazin.

Die vergeblichen Versuche das salzsaure Salz krystallisiert zu bekommen, wurden mit der gereinigten Base wiederholt, weil der Misserfolg seinen Grund in unreinem Material haben konnte.

Eine kleine Menge des Picollylhydrazins wurde mit Salzsäure angesäuert und auf dem Wasserbade eingedampft. Hierbei wird die Substanz rotbraun und schmierig. Nach zweitägigen Eindampfen, wobei ich immer einige Tropfen Wasser zusetzte um die überschüssige Salzsäure zu verteilen, bekam ich eine dicke, rotbraune Flüssigkeit.

Diese Flüssigkeit überliess ich zuerst 24 Stunden sich selbst. Da indessen das Salz nicht auskrystallisierte, obwohl sie längere Zeit stehen blieb, stellte ich sie in einen Vacuum-Exsiccator, wo das salzsaure Salz in sechs Stunden auskrystallisierte. Die Krystalle sind aber sehr hygroskopisch und zerfliessen sofort an der Luft. Wegen ihrer grossen Löslichkeit, lässt sich das Salz aus keinem Lösungsmittel umkrystallisieren. Höchstens kann man das Lösungsmittel abdampfen und wiederum im Vacuum-Exsiccator auskrystallisieren lassen.

Nach derselben Methode konnte auch kein brom- und jodwasserstoffsaures-Salz erhalten werden.

Durch Eindampfen mit Jodwasserstoffsäure erhielt ich etwas dickflüssigeren Syrup als mit der Bromwasserstoffsäure.

Ein schön krystallisierendes Salz bekam ich indessen mit Pikrinsäure.

Die genau abgewogenen Mengen von Hydrazin und Pikrinsäure wurden in alkoholischer Lösung zusammen erwärmt. Nach dem Erkalten krystallisierte das Pikrat in dunkelgelben Nadeln aus. Verschiedene Krystallisationsversuche ergaben, dass das Pikrat am besten aus Alkohol krystallisiert, obwohl es hierin sehr leicht löslich ist. Andere Lösungsmittel wie Aether, Benzol, Ligroin ergaben keine so schönen Krystallisationen.

Nach viermaligem Umkrystallisieren aus Alkohol war das Pikrat ganz rein und zeigte den konstanten Schmelzpunkt 143°.

I. 0,1500 gr Substanz lieferten 26,4 ccm Stickstoff bei 750 mm Druck und 20°.

II. 0,1085 gr Substanz lieferten 19 ccm Stickstoff bei 746 mm Druck und 19°.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{18}H_{20}N_8O_{14}$		I.	II.
C_{18} — 216		— —	—
H_{20} — 20		— —	—
N_8 — 112 —	19,58 %	19,87 %	19,75 %
O_{14} — 224		—	—
562			

Wegen grosser Reduktions-Wirkung des Pipecollylhydrazins konnte ich keine Metallsalze darstellen.

Quecksilberchlorid wird sofort bei gewöhnlicher Temperatur als metallisches Quecksilber in Form eines schwarzen Niederschlages ausgefällt.

Auch die Edelmetalle fallen beim Erwärmen aus.

Goldchlorid mit Spuren von Pipecollylhydrazin erwärmt, selbst in sehr verdünnten Lösungen, giebt einen prachtvollen, rotgelben metallischen Spiegel.

Wendet man Spuren von Goldchlorid an, so wird die Flüssigkeit beim Erwärmen grünlich und metallisches Gold setzt sich an den Wänden des Gefässes in der Gestalt eines roten amorphen Pulvers ab.

Da das Phenylhydrazin mit Ketonen, Aldehyden und Zuckern Hydrazone und Osazone ergiebt, versuchte ich auch ähnliche Verbindungen mit dem Pipecollylhydrazin zu bekommen.

Meinen ersten Versuch stellte ich mit Benzaldehyd an. Eine Mischung von einigen Tropfen Pipecollylhydrazin und Wasser versetzte ich mit Eisessig und schüttelte sie mit wenigen Tropfen Benzaldehyd um. Es entstand aber kein Niederschlag. Selbiger entstand auch nicht durch Erwärmen. Die Mischung färbte sich dunkelbraun-rot, ergab aber keine Krystallisation.

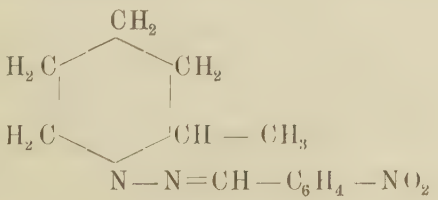
Um einen Hydrazon mit dem Traubenzucker zu bekommen, stellte ich folgenden Versuch an:

Eine kalte, mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Pipecollylhydrazin wurde mit einer Lösung von krystallisiertem Natriumacetat und reinem Traubenzucker versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Es erfolgte aber keine Reaktion, ich erhielt nur ein braunrot gefärbtes Oel, welches auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war.

Zu dem gleichen Misserfolg führten die Versuche mit Piperonal und Acetophenon, während ich mit p-Nitrobenzaldehyd zu einem Hydrazon direkt nach folgender Methode gelangte:

Zu p-Nitrobenzaldehyd liess ich die abgewogene Menge Pipecolylhydrazin zufliessen und erwärmte es auf dem Wasserbade. In der Wärme löste sich p-Nitrobenzaldehyd in Pipecollylhydrazin unter gelbroter Färbung.

Nach dem Erkalten, erstarrte die ganze Masse krystallinisch. Am besten krystallisiert man es aus warmem Alkohol um. Nach 4 bis 5maligem Umkrystallieren bekommt man ein reines Produkt vom Schmelzpunkt 63°.



Die Analysen des obigen Hydrazons ergaben folgende Zahlen:

I) 0,1587 gr Substanz lieferten
25 ccm Stickstoff bei 743 mm Druck und 18°.

II) 0,1390 gr Substanz lieferten
21,2 ccm Stickstoff bei 747 mm Druck und 20°.

Berechnet für:			Gefunden:	
$C_{13}H_{17}N_3O_2$			I.	II.
C_{13} — 156 —	—		—	—
H_{17} — 17 —	—		—	—
N_3 — 42 —	17,00 %		17,18 %	17,10 %
O_2 — 32 —	—		—	—

Lebenslauf.

Ich, Gustaw Ludwik Ritter von Ostoja Balicki, bin geboren am 20. Juni 1873 in Wykoty (Galizien, Oesterreich) Bezirk Sambor, als Sohn Ludwiks Ritter von Ostoja Balicki, Gutbesitzer in Wykoty. Zuerst besuchte ich bis zum Jahre 1887 die Gymnasialschule in Sambor, wo ich vier Klassen absolvierte. Krankheitshalber musste ich ein Jahr mein Studium unterbrechen. Auf Grund einer Aufnahmeprüfung wurde ich im Jahre 1889 in die IV. Klasse der Realschule in Lemberg angenommen, wo ich auch im Jahre 1893 die Maturitätsprüfung bestanden habe.

Auf Grund des Reifezeugnisses wurde ich am 4. Oktober 1893 am Polytechnicum in Lemberg immatrikuliert. Vom Sommer-Semester 1895 bis zum Winter-Semester 1900 studierte ich an der Königlichen-Bayrischen Technischen Hochschule in München.

Im Jahre 1897/98 genügte ich meiner Militärpflicht; ich diente als Einjährig-Freiwilliger beim 11. Corps-Artillerie-Regiment Freiherr von Smola in Lemberg.

Im Wintersemester 1900/01 wurde ich auf Grund vorgelegter Zeugnisse am 12. November bei der philosophischen Fakultät der Königlichen Universität Breslau als Studierender eingeschrieben.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Docenten:

Abegg, Baumann, Baumgartner, Dzieślewski, Ebbinghaus, Eibner, Frech, Freudenthal, Groth, Harz, Heinke, v. Hertling, Hintze, Hofer, Kiliani, Kükenthal, Ladenburg, Lintner, Lipp, Łazarski, Markoni, v. Miller, Milch, Muthmann, Niementowski, Oebbeke, Olearski, Pax, Pilat, Riesenfeld, Röntgen, Schultz, Sohncke, Syroczyński, Ultsch, Volz, Wołoszczak, Zajączkowski.

Allen diesen Herren spreche ich meinen aufrichtigen Dank aus.

Thesen.

1. Die Frage nach der Existenz höherer Wasserstoffoxyde (H_2O_3, H_2O_4) kann noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden.
2. Von den Theorien über die alkoholische Gährung scheint die Buchnersche Enzymtheorie am besten begründet zu sein.
3. Der Achtaragdit ist eine Helvinpseudomorphose.